

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-282150

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.	G03F 1/08 H01L 21/027
-------------	--------------------------

(21)Application number : 10-079434

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1998

(72)Inventor : HARAGUCHI TAKASHI
MATSUO TADASHI

(54) HALFTONE TYPE PHASE SHIFT MASK BLANK AND ITS MANUFACTURE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a halftone blank which can easily have transmissivity to exposure wavelength and inspection wavelength controlled and has enough chemical resistance for a washing process and its manufacturing method.

SOLUTION: Two kinds of target which are Si and Zr are used and reactive sputtering is simultaneously performed to form a compound thin film of Si and Zr, thus obtaining the halftone blank. The element composition ratio of Si and Zr that the halftone blank will contain after the film formation is controlled by controlling electric power applied to the targets respectively. Or a mixture target is obtained by press molding after Si and Zr are mixed in powdery states and sputtering is carried out to form a compound thin film of Si and Zr, thus obtaining the halftone blank.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-282150

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 3 F 1/08

G 0 3 F 1/08

A

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 P

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-79434

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月26日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 原口 崇

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 松尾 正

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 露光波長及び検査波長での透過率を容易に制御でき、且つ洗浄工程の耐薬品性を満足するハーフトーンブランク及びその製造法を提供することを目的とする。

【解決手段】 Si と Zr の2種類のターゲットを用いて、同時に反応性スパッタリングすることでSi及びZrの化合物薄膜を成膜してハーフトーンブランクを得るもので、このとき各々のターゲットに加える電力を制御することで、成膜後のハーフトーンブランク中に含まれるSiやZrの元素組成比を制御する。または、SiとZrを粉末の状態で混ぜた後プレス成形して得た混合物ターゲットを用いて、スパッタリングしてSi及びZrの化合物薄膜を成膜してハーフトーンブランクを得るものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】Si（シリコン）を構成要素として含むハーフトーン型位相シフトブランクにおいて、Si（シリコン）及びZr（ジルコニウム）のターゲットを同時に使用した反応性スパッタリングにより透明性基板上に形成されたZr及びSiの化合物薄膜からなることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項2】Siを構成要素として含むハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、SiとZrの混合物ターゲットを用いたスパッタリングにより透明性基板上に形成されたZr及びSiの化合物薄膜からなることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項3】請求項1又は2記載のZr及びSiの化合物薄膜は少なくとも1層以上で、ZrとSiの組成比（atomic%）が $0.1 < \text{Zr}/\text{Si} < 2.0$ であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項4】Si及びZrのターゲットを同時に使用した反応性スパッタリングにより、透明性基板上にZr及びSiの化合物薄膜を形成することを特徴とする請求項1記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項5】SiとZrの混合物ターゲットを用いて透明性基板上にZr及びSiの化合物薄膜をスパッタリング成膜することを特徴とする請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体製造プロセス中のフォトリソグラフィ工程においてパターンを形成する際の露光転写用フォトマスクを製造するためのフォトマスクブランクに関するものであり、特にハーフトーン型位相シフトフォトマスクブランクに関する。

【0002】

【従来の技術】近年の半導体の微細化に伴い、Siウエハ上にパターンを転写する際に解像度を向上させる技術が施したフォトマスクの利用は盛んになりつつある。位相シフト法はこの解像度向上技術の1つであり、隣接する開口部の片側に位相シフト部を設け隣接するパターンを透過する投影光の位相差を互いに180度とすることにより、透過光が回折し干渉し合う際に境界部の光強度を弱め、その結果として転写パターンの解像度を向上させるものである。

【0003】上記のような位相シフト法はIBMのLevensonらによって提唱され、特開昭58-173744号公報や、原理では特公昭62-50811号公報に記載されており、レベンソン型やハーフトーン型などが公知となっている。レベンソン型はパターンを遮光層で形成し、遮光パターンに隣接する開口部の片側に位相シフト

部を設けて位相反転させるもので解像性能と焦点深度は大きく向上するが、3つ以上のパターンが隣接する場合には必ず位相が等しくなる部分が生じ、設計等での工夫が必要となる。また、完全な遮光性を持たない半透明遮光層によって露光光をレジスト感度以下で透過させ、且つ位相を反転させるものをハーフトーン型と呼び、同様な解像度向上効果を得ることが可能となる。この場合は特に孤立パターンの解像度向上に有効である。ハーフトーン型位相シフトマスクブランク（以下ハーフトーンブランクと称す）の膜材料としては現在までにMoSi、WSi、ZrSi、Cr等の化合物を主要構成材料とするものが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような化合物で構成されたハーフトーンブランクはこれまで化合物ターゲットを使用して成膜されている。化合物ターゲットはターゲットを作製する段階で2種類以上の材料を化合させた後、更に粉碎し再びプレスを行いターゲットとして加工する。

【0005】このような従来までの化合物ターゲットを用いて成膜を行う製造方法にはいくつかの問題点があげられる。第一には上記の様な化合物ターゲットを用いてハーフトーンブランクを成膜する場合にはハーフトーンブランクの元素組成比は任意にはならず、その組成比はターゲットの組成比によって決定されるという制約を受ける。例えばZrとSiを主要構成材料とするハーフトーンブランクを成膜する場合のターゲットとしては、ZrとSiの化合物は極まれであり、一般的なものとしてはZrSi₂等の組成に限られてしまう。この場合、Zrに対するSiの結合の比率（化学量論比）は予め定まっているため、成膜後のハーフトーンブランクにおけるZrやSiの組成比を細かく制御することは困難であった。

【0006】ウエハへのパターン転写時の露光光がエキシマレーザー等の短波長になると、位相シフトマスクでは露光光領域で5～15%程度の分光透過率を有するときに、365nm及び488nmといった検査波長域の分光特性は、検査時のコントラストを得る為に分光透過率を出来る限り低く抑える必要がある。また、洗浄工程で用いられる薬液耐性を考えると従来のZrSi₂化合物ターゲットを用いて成膜を行ったハーフトーンブランクは熱硫酸には高い耐性を有するが、KOH水溶液（30wt%）のアルカリ洗浄液に対しては若干の溶解性を示す事が確認されており、この点も改良をすることが望まれていた。

【0007】上記のハーフトーンブランクに要求される分光特性や薬液耐性といった諸特性は殆どが成膜材料に起因する物であり、改良には膜組成比からの変更が不可欠であるが現状の化合物ターゲットでは膜組成比の制御が思い通りにいかず難しい問題であった。

【0008】また、化合物ターゲットは化合物をプレス成形したときに内部に空隙が生じ易いためターゲット密度を高められない。このため成膜後の膜にピンホールやパーティクルといった欠陥が生じやすいなどの問題点も指摘されている。

【0009】本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、露光波長及び検査波長での透過率を容易に制御でき、且つ洗浄工程の耐薬品性を満足するハーフトーンブランク及びその製造法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に於いて上記課題を解決するために、まず請求項1においてはSiを構成要素として含むハーフトーン型位相シフトブランクにおいて、Si及びZrのターゲットを同時に使用した反応性スパッタリングにより透明性基板上に形成されたZr及びSiの化合物薄膜からなることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクとしたものである。

【0011】また、請求項2においては、Siを構成要素として含むハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、SiとZrの混合物ターゲットを用いてスパッタリングにより透明性基板上に形成されたZr及びSiの化合物薄膜からなることを特徴とするハーフトーン型位相シフトブランクとしたものである。

【0012】また、請求項3においては、請求項1又は2記載のZr及びSiの化合物薄膜は少なくとも1層以上で、ZrとSiの組成比(atomic%)が $0.1 < Zr/Si < 2.0$ であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクとしたものである。

【0013】また、請求項4においては、Si及びZrのターゲットを同時に使用した反応性スパッタリングにより、透明性基板上にZr及びSiの化合物薄膜をスパッタリング成膜することを特徴とする請求項1記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法としたものである。

【0014】さらにまた、請求項5においては、SiとZrの混合物ターゲットを用いて透明性基板上にZr及びSiの化合物薄膜をスパッタリング成膜することを特徴とする請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法としたものである。

【0015】本発明のハーフトーンブランクを使用したハーフトーンマスクは、露光光での透過率及び屈折率の*

成膜条件：Siターゲットの印加電力：RF400W(固定)

Zrターゲットの印加電力：DC200、150、100W

使用ガス：ArとO₂の混合ガス

総流量30SCCM(内O₂ガス流量：2SCCM)

【0021】今回得られた2層膜ハーフトーンブランクの分光特性の結果を図1(a)～(c)に示す。図1(a)～(c)はKrF用ハーフトーン位相シフトブランクとしてZrSiO膜を2層で成膜した場合のシミュレーション結果の一例である。シミュレーション条件は

*制御はもちろんのこと、検査時のコントラストを得る為に検査波長域での分光透過率を低く抑えるといった分光特性の制御や薬液に対する耐性等を容易に達成できる。さらに、本発明の方法でハーフトーンブランクを作製した場合膜中の元素組成比を容易に制御できる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態につき説明する。本発明のハーフトーンブランクはスパッタリング成膜の方法を工夫することにより、膜中の元素組成比を制御してハーフトーンブランクに要求される物性、例えば所定波長での透過率及び屈折率の制御及び薬液に対する耐性等を制御できるようにしたものである。

【0017】具体的には、SiとZrの2種類のターゲットを用いて、同時に反応性スパッタリングすることでSi及びZrの化合物薄膜を成膜するものであり、このとき各々のターゲットに加える電力を制御することで、成膜後のハーフトーンブランク中に含まれるSiやZrの元素組成比を制御する。または、SiとZrを粉末の状態で混合した後プレス成形して得た混合物ターゲットを用いて、スパッタリングしてSi及びZrの化合物薄膜を成膜するものである。この場合SiとZrの混合物ターゲットはZrとSiが結合しシリサイド化していないためターゲットの組成は制約を受けず、成膜後のハーフトーンブランクはターゲット作製の段階のZrとSiの混合比率によって、任意の元素組成比を有する膜を成膜することが可能となる。

【0018】上記のハーフトーンブランクは単層膜でもハーフトーン位相シフトマスクとしての諸特性は達成できるが2層以上の多層膜でも適用可能である。

【0019】

【実施例】以下実施例により本発明を詳細に説明する。

【0020】<実施例1>透明性基板として合成石英ガラス、成膜方法はDCスパッタリングとRFスパッタリング法を用いた。Zr及びSiターゲットを使用した2源同時・反応性スパッタリングにより成膜を行った。膜中のZr及びSiの元素組成比はターゲットに印加される電力で決定されるため、本実施例ではSiターゲットの印加電力を一定とし、Zrターゲットの印加電力を変化させることで組成比を制御した。また、反応性スパッタリング時の導入ガスはArとO₂の混合ガスを用い、総流量は30SCCMとした。

KrFエキシマレーザの露光波長248nmでの透過率：5%、位相差：180度とし、以下に示した上層膜、下層膜を組み合わせた2層膜とし、成膜後の膜の屈折率・消衰係数を測定することにより算出した。

上層膜（半透明性膜） $Zr/Si = DC200/RF400 (W)$
 $Zr/Si = DC150/RF400 (W)$
 $Zr/Si = DC100/RF400 (W)$
 導入ガス： $Ar/O_2 = 28/2 (SCCM)$
 下層膜（透明性膜） $Zr/Si = DC200/RF400 (W)$
 導入ガス： $Ar/O_2 = 24/6 (SCCM)$

【0022】上記条件で成膜した膜の元素組成比をESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) によって膜中定常層の組成比 (atomic%) を決定したところ、上記条件の、 $Zr/Si = DC200/RF400 (W)$ の場合 Zr と Si の比率 $Zr/Si = 0.83$ 、 $Zr/Si = DC100/RF400 (W)$ の場合 $Zr/Si = 0.14$ となった。以上のように Zr と Si のターゲットに印加される電力を制御することで、膜中の元素組成比を制御することが可能である。また、分光特性も Zr の割合 (組成比) を高めること*

*とて長波長側の検査波長領域での分光透過率を制御することが可能である。

【0023】今回得られたハーフトーンブランクス of 薬液に対する耐性は下記の①及び②の条件で行い、位相差減少を測定した。その結果を表1に示す。

① H_2SO_4 Conc 70℃1時間

② KOH (30 wt%) 50℃1時間

【0024】

【表1】

	位相差減少量(deg)	
	DC200/RF400(W)	DC100/RF400(W)
① H_2SO_4 Conc	0.81	2.10
② KOH (30 wt%)	3.93	1.73

【0025】表1の結果よりこの成膜方法を用いることにより薬液浸漬に対する耐性について、洗浄条件により必要な範囲で調整をすることができると確認された。

【0026】＜実施例2＞ Zr と Si の混合物ターゲットを使用して成膜を行った場合にも、ターゲット作製時の Zr と Si の混合比を Zr と Si の結合したときの原子数比と異なるものを使用することにより成膜を行った。ここでは混合物のターゲットを $RF400 (W)$ 、アルゴンガス流量28 (SCCM)、酸素ガス流量2 (SCCM) 条件下で反応性スパッタリングを行った結果、成膜後の膜の Zr と Si の元素組成比 (atomic%) は、 $Zr/Si = 1.3$ のハーフトーンブランクを得た。

【0027】このように本実施例の方法によれば、2つ以上のターゲットに加える各々の電力を制御することや、予めターゲットでの金属の混合比率を変えておくことにより、分光特性や薬液に対する耐性を変えることが可能である。また、このことは本実施例以外でも同様な効果が認められ、特に Si を含んだハーフトーンブランクの場合に有効であり、 Si と Mo や W や Ta 等の化

合物を主体とするものへの適用も可能である。

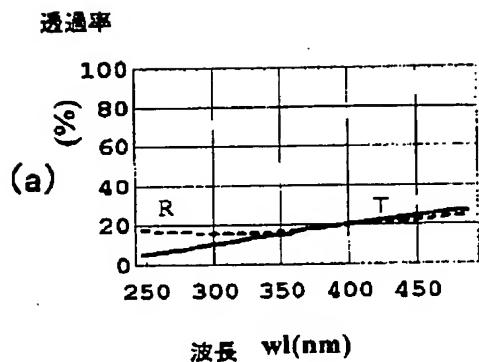
【0028】

【発明の効果】本発明のハーフトーンブランクスは露光波長及び検査波長域での分光透過率を制御し、且つ洗浄工程で使用される薬液に耐性をもたすことができる。本方法によれば、2つ以上のターゲットに加える各々の電力を制御する、もしくは2つ以上の金属が結合していない状態で混合されている混合物のターゲットを用いることで任意の組成比の膜を得ることが可能となり、従来の化合物ターゲットでは化合物の結合する際の原子数比の制約を受けるために得ることの出来なかった組成比の膜を成膜することができる。この結果として膜中に含まれる金属の組成比により、検査時のコントラストを得る為に検査波長域での分光透過率を低く抑えるといった分光特性の制御や、薬液に対する耐性の調整も可能となる。また混合物ターゲットの場合、化合物ターゲットよりも密度が高くなるため、成膜後の膜の欠陥数でも低減を計ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(c)は、本発明のハーフトーンブランクスの一実施例の分光特性を示す説明図である。

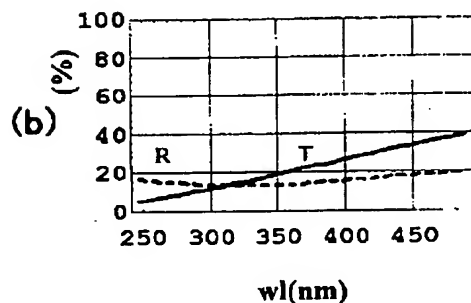
【図1】



上層膜 $Zr/Si = 200/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 28/2$ [SCCM]
 $n: 2.01, k: 0.87$ (248nm)

下層膜 $Zr/Si = 200/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 24/6$ [SCCM]
 $n: 1.48, k: 0.001$ (248nm)

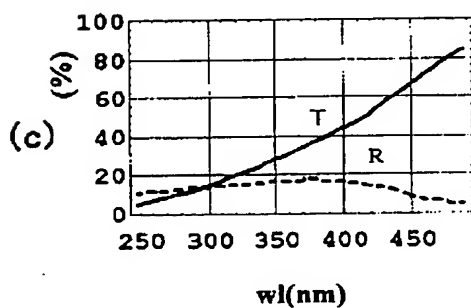
膜厚 上: 651.8, 下: 1211.8 [Å]



上層膜 $Zr/Si = 150/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 28/2$ [SCCM]
 $n: 2.02, k: 0.77$ (248nm)

下層膜 $Zr/Si = 200/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 24/6$ [SCCM]
 $n: 1.48, k: 0.001$ (248nm)

膜厚 上: 732.9, 下: 1025.8 [Å]



上層膜 $Zr/Si = 100/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 28/2$ [SCCM]
 $n: 1.85, k: 0.48$ (248nm)

下層膜 $Zr/Si = 200/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 24/6$ [SCCM]
 $n: 1.48, k: 0.001$ (248nm)

膜厚 上: 1196.2, 下: 465.1 [Å]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The halftone mold phase shift mask blank characterized by consisting of a compound thin film of Zr and Si which were formed on the transparency substrate in the halftone mold phase shift blank which contains Si (silicon) as a component of reactive sputtering which used the target of Si (silicon) and Zr (zirconium) for coincidence.

[Claim 2] The halftone mold phase shift mask blank characterized by consisting of a compound thin film of Zr and Si which were formed on the transparency substrate of sputtering using the mixture target of Si and Zr in the halftone mold phase shift mask blank which contains Si as a component.

[Claim 3] The compound thin film of Zr and Si according to claim 1 or 2 is a halftone mold phase shift mask blank characterized by being at least one or more layers, and the presentation ratio (atomic%) of Zr and Si being $0.1 < \text{Zr/Si} < 2.0$.

[Claim 4] The manufacture approach of the halftone mold phase shift mask blank according to claim 1 characterized by forming the compound thin film of Zr and Si on a transparency substrate by reactive sputtering which used the target of Si and Zr for coincidence.

[Claim 5] The manufacture approach of the halftone mold phase shift mask blank according to claim 2 characterized by carrying out sputtering membrane formation of the compound thin film of Zr and Si on a transparency substrate using the mixture target of Si and Zr.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a halftone mold phase shift photograph mask blank especially about the photo-mask blank for manufacturing the photo mask for an exposure imprint at the time of forming a pattern in the photolithography process in a semi-conductor manufacture process.

[0002]

[Description of the Prior Art] With detailed-izing of a semi-conductor in recent years, in case a pattern is imprinted on Si wafer, use of the photo mask which gave the technique which raises resolution is prospering. By making mutually phase contrast of the projection light which is one of the improvement technique in resolution of this, and penetrates the pattern which prepares the phase shift section in one side of adjoining opening, and adjoins it into 180 degrees, in case the transmitted light diffracts and interferes each other in a phase shift method, it weakens the optical reinforcement of the boundary section, and it raises the resolution of an imprint pattern as that result.

[0003] The above phase shift methods are advocated by Levenson and others of IBM, are indicated by JP,62-50811,B by JP,58-173744,A and the principle, and are well-known. [of the Levenson mold, a halftone mold, etc.] Although the Levenson mold forms a pattern in a protection-from-light layer, phase inversion of the phase shift section is prepared and carried out to one side of the aperture which adjoins a protection-from-light pattern and definition ability and the depth of focus improve greatly, when three or more patterns adjoin, the part to which a phase surely becomes equal arises, and the device in a design etc. is needed. Moreover, it becomes possible to acquire a halftone mold, a call, and the same improvement effectiveness in resolution about what makes exposure light penetrate below by resist sensibility by the translucent protection-from-light layer without perfect protection-from-light nature, and reverses a phase. In this case [especially], it is effective in the improvement in resolution of an isolated pattern. What makes compounds, such as MoSi, WSi, ZrSi, and Cr, main components by current as a film ingredient of a halftone mold phase shift mask blank (it is called a halftone blank below) is proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The halftone blank which consisted of above compounds is formed until now using the compound target. After combining two or more kinds of ingredients in the phase which produces a target, a compound target is ground further, presses again and is processed as a target.

[0005] Some troubles are raised to the manufacture approach which forms membranes using the compound target to such the former. In forming a halftone blank using the above compound targets in the first place, the elementary composition ratio of a halftone blank does not become arbitration, but the presentation ratio receives constraint that the presentation ratio of a target is determined. for example, as a target in the case of forming the halftone blank which makes Zr and Si main components, the compound of Zr and Si should reach to an extreme -- coming out -- it is -- as a general thing -- ZrSi₂ etc. -- it will be restricted to a presentation. In this case, since the ratio (stoichiometry) of association of Si to Zr had become settled beforehand, it was difficult the ratio to control finely the presentation ratio of Zr or Si in the halftone blank after membrane formation.

[0006] If the exposure light at the time of the pattern imprint to a wafer becomes short wavelength, such as an excimer laser, when it has about 5 - 15% of spectral transmittance in an exposure light field, with a phase shift mask, the spectral characteristic of inspection wavelength regions, such as 365nm and

488nm, needs to stop spectral transmittance as low as possible, in order to acquire the contrast at the time of inspection. Moreover, considering the drug solution resistance used at a washing process, it is conventional ZrSi₂. Although the halftone blank which formed membranes using the compound target had high resistance in the heat sulfuric acid, it is checked that some solubility is shown to the alkali-cleaning liquid of a KOH water solution (30wt%), and this point was also wanted to improve.

[0007] Most was an object resulting from a membrane formation ingredient, and although many properties of the spectral characteristic and drug solution resistance which are required of the above-mentioned halftone blank had modification indispensable to amelioration from a film presentation ratio, with the present compound target, control of a film presentation ratio considered them, and they did not go to ** how, but were carried out in difficulty, were, and were problems.

[0008] Moreover, since it is easy to produce an opening inside when press forming of the compound is carried out, a compound target does not have a target consistency raised. For this reason, troubles -- it is easy to produce defects, such as a pinhole and particle, on the film after membrane formation -- are also pointed out.

[0009] It aims at offering the halftone blank which this invention was made in view of the above-mentioned trouble, and can control easily the transmission in exposure wavelength and inspection wavelength, and satisfies the chemical resistance of a washing process, and its manufacturing method.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem in this invention, in the halftone mold phase shift blank which contains Si as a component in claim 1 first, it considers as the halftone mold phase shift mask blank characterized by consisting of a compound thin film of Zr and Si which were formed on the transparency substrate of reactive sputtering which used the target of Si and Zr for coincidence.

[0011] Moreover, in claim 2, it considers as the halftone mold phase shift blank characterized by consisting of a compound thin film of Zr and Si which were formed on the transparency substrate of sputtering using the mixture target of Si and Zr in the halftone mold phase shift mask blank which contains Si as a component.

[0012] Moreover, in claim 3, the compound thin film of Zr and Si according to claim 1 or 2 is at least one or more layers, and it considers as the halftone mold phase shift mask blank characterized by the presentation ratio (atomic%) of Zr and Si being $0.1 < \text{Zr/Si} < 2.0$.

[0013] Moreover, in claim 4, it considers as the manufacture approach of the halftone mold phase shift mask blank according to claim 1 characterized by carrying out sputtering membrane formation of the compound thin film of Zr and Si on a transparency substrate by reactive sputtering which used the target of Si and Zr for coincidence.

[0014] It considers as the manufacture approach of the halftone mold phase shift mask blank according to claim 2 characterized by carrying out sputtering membrane formation of the compound thin film of Zr and Si on a transparency substrate using the mixture target of Si and Zr in claim 5 further again.

[0015] Not to mention control of the permeability in exposure light, and a refractive index, the halftone mask which used the halftone blank of this invention can attain easily control of the spectral characteristic of stopping the spectral transmittance in an inspection wavelength region low, the resistance over a drug solution, etc., in order to acquire the contrast at the time of inspection. Furthermore, when a halftone blank is produced by the approach of this invention, the elementary composition ratio in the film can be controlled easily.

[0016]

[Embodiment of the Invention] It explains per gestalt of operation of this invention below. The halftone blank of this invention enables it to control the resistance over control and the drug solution of the permeability of the physical properties which control the elementary composition ratio in the film and are required of a halftone blank, for example, predetermined wavelength, and a refractive index etc. by devising the approach of sputtering membrane formation.

[0017] The compound thin film of Si and Zr is specifically formed by carrying out reactive sputtering to coincidence using two kinds of targets, Si and Zr, it is controlling the power applied to each target at this time, and the elementary composition ratio of Si or Zr contained in the halftone blank after membrane formation is controlled. Or after mixing Si and Zr in the state of powder, using the obtained mixture target which carried out press forming, sputtering is carried out and the compound thin film of Si and Zr is formed. since [in this case,] Zr and Si combine the mixture target of Si and Zr and have not silicide-ized it -- the presentation of a target -- constraint -- not winning popularity -- the halftone blank after

membrane formation -- the mixing ratio of Zr and Si of the phase of target production -- it becomes possible to form with a rate the film which has the elementary composition ratio of arbitration.

[0018] Although the above-mentioned halftone blank can attain many properties as monolayer or a halftone phase shift mask, it can also apply the multilayers more than two-layer.

[0019]

[Example] An example explains this invention to a detail below.

[0020] Synthetic quartz glass and the membrane formation approach used DC sputtering and the RF sputtering method as a <example 1> transparency substrate. Membranes were formed by the source coincidence of two and reactive sputtering which used Zr and Si target. Since the elementary composition ratio of Zr and Si in the film was determined by the power impressed to a target, at this example, the impression power of Si target was set constant and the presentation ratio was controlled by changing the impression power of Zr target. Moreover, the introductory gas at the time of reactive sputtering is Ar and O₂. The total flow was set to 30SCCM(s) using mixed gas.

membrane formation condition: -- impression power [of Si target]: -- RF400W (immobilization)
Impression power of Zr target: DC200,150,100W Gas used: Ar and O₂ Mixed gas Total-flow 30SCCM (inner O₂ quantity of gas flow: 2SCCM)

[0021] The result of the spectral characteristic of the two-layer film halftone blank obtained this time is shown in drawing 1 (a) - (c). Drawing 1 (a) - (c) is an example of the simulation result at the time of forming the ZrSiO film by two-layer as a halftone phase shift blank for KrF. simulation conditions -- with an exposure wavelength [of KrF excimer laser] of 248nm permeability: -- 5% -- about -- phase reference:180 It considered as whenever, considered as the upper film shown below and the two-layer film which combined the lower layer film, and computed by measuring the refractive index and extinction coefficient of the film after membrane formation.

Upper film (translucency film) Zr/Si= DC200/RF400 (W)

Zr/Si= DC150/RF400(W)

Zr/Si= DC100/RF400(W)

Introductory gas: Ar/O₂ =28 / 2 (SCCM)

Lower layer film (transparency film) Zr/Si= DC200/RF400 (W)

Introductory gas: Ar/O₂ =24 / 6 (SCCM)

[0022] In the case of Zr/Si=DC200/RF400 of the above-mentioned conditions (W), in the case of ratio Zr/Si=0.83 of Zr and Si, and Zr/Si=DC100/RF400 (W), the elementary composition ratio of the film which formed membranes on the above-mentioned conditions was set to Zr/Si=0.14 when ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) determined the presentation ratio (atomic%) of the stationary layer in the film. It is possible to control the elementary composition ratio in the film by controlling the power impressed to the target of Zr and Si as mentioned above. moreover, the thing for which Zr also raises the spectral characteristic comparatively (presentation ratio) -- a long wave -- it is possible to control the spectral transmittance in the inspection wavelength field by the side of merit.

[0023] Resistance over the drug solution of halftone BURANKUSU obtained this time was performed on condition that following ** and **, and measured phase contrast reduction. The result is shown in Table 1.

** H₂ SO₄ CONC 70 degree-C1 hour **KOH(30wt%) 50 degree-C1 hour [0024]

[Table 1]

	位相差減少量(deg)	
	DC200/RF400(W)	DC100/RF400(W)
①H ₂ SO ₄ Conc	0.81	2.10
②KOH(30 wt%)	3.93	1.73

[0025] About the resistance over drug solution immersion, it was checked by using this membrane formation approach from the result of Table 1 that it can adjust in the required range according to washing conditions.

[0026] <Example 2> Also when membranes were formed using the mixture target of Zr and Si, membranes were formed by using a different thing from an atomic ratio when Zr and Si combine the mixing ratio of Zr and Si at the time of target production. Here, as a result of performing reactive sputtering for the target of mixture under RF400 (W), the argon quantity of gas flow 28 (SCCM), and

oxygen gas flow rate 2 (SCCM) conditions, the elementary composition ratio (atomic%) of Zr and Si of the film after membrane formation obtained the halftone blank of Zr/Si=1.3.

[0027] Thus, according to the approach of this example, it is possible to control each power applied to two or more targets or to change the spectral characteristic and the resistance over a drug solution by changing the mixed ratio of the metal in a target beforehand. Moreover, in the case of the halftone blank which the same effectiveness was accepted and contained especially Si also except this example, this is effective, and application to what makes compounds, such as Si, Mo, W, and Ta, a subject is also possible for it.

[0028]

[Effect of the Invention] The halftone blank of this invention can give resistance to the drug solution which controls the spectral transmittance in exposure wavelength and an inspection wavelength region, and is used at a washing process. It becomes possible to obtain the film of the presentation ratio of arbitration by using the target of the mixture currently mixed in the condition that according to this approach control each power applied to two or more targets, or two or more metals have not joined together, and the film of the presentation ratio which was not able to be obtained in order to receive constraint of the atomic ratio at the time of a compound joining together can be formed in the conventional compound target. By the presentation ratio of the metal contained in the film as this result, in order to acquire the contrast at the time of inspection, control of the spectral characteristic of stopping the spectral transmittance in an inspection wavelength region low, and adjustment of the resistance over a drug solution also become possible. Moreover, in the case of a mixture target, since a consistency becomes high rather than a compound target, reduction can be measured also with the number of defects of the film after membrane formation.

[Translation done.]

* NOTICES *

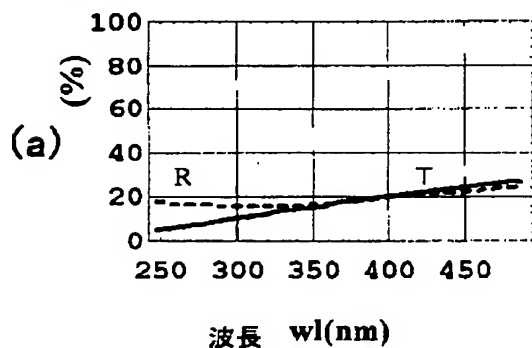
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

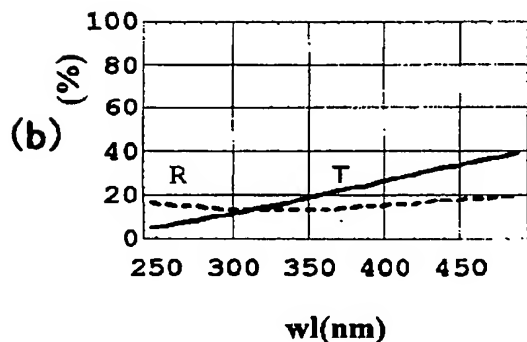
透過率



上層膜 $Zr/Si = 200/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 28/2$ [SCCM]
 $n: 2.01, k: 0.87$ (248nm)

下層膜 $Zr/Si = 200/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 24/6$ [SCCM]
 $n: 1.48, k: 0.001$ (248nm)

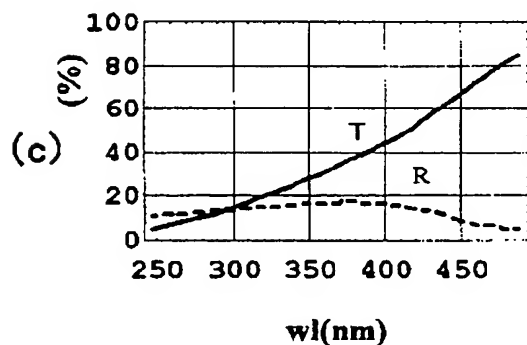
膜厚 上: 651.8 , 下: 1211.8 [Å]



上層膜 $Zr/Si = 150/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 28/2$ [SCCM]
 $n: 2.02, k: 0.77$ (248nm)

下層膜 $Zr/Si = 200/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 24/6$ [SCCM]
 $n: 1.48, k: 0.001$ (248nm)

膜厚 上: 732.9 , 下: 1025.8 [Å]



上層膜 $Zr/Si = 100/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 28/2$ [SCCM]
 $n: 1.85, k: 0.48$ (248nm)

下層膜 $Zr/Si = 200/400$ [W]
 $Ar/O_2 = 24/6$ [SCCM]
 $n: 1.48, k: 0.001$ (248nm)

膜厚 上: 1196.2 , 下: 465.1 [Å]

[Translation done.]